

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-183376

(43)Date of publication of application : 30.06.2000

(51)Int.Cl.

H01L 31/04

(21)Application number : 10-358530

(71)Applicant : NISSHIN STEEL CO LTD

(22)Date of filing : 17.12.1998

(72)Inventor : KAJIMOTO ATSUSHI
KOURA SETSUKO
SAKADO KENJI

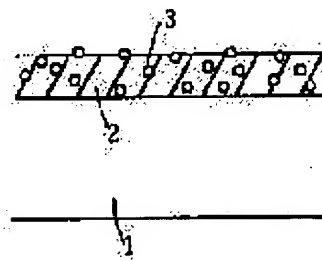
(54) INSULATION BASE MATERIAL FOR SOLAR CELL AND MANUFACTURING METHOD FOR THE BOARD

(57)Abstract:

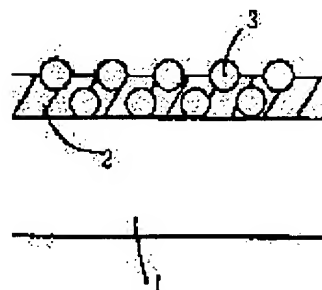
PROBLEM TO BE SOLVED: To form an oxide layer that is effective as an insulation layer for a substrate of a solar cell on the surface of a metal plate through a sol/gel method.

SOLUTION: In a substrate for a solar cell, an insulation layer 2 with a thickness of 0.5–10 μm is formed on the surface of a metal plate 1 as a backing material by the sol/gel method. With inorganic powder of particle diameter of 0.2–2.0 μm , a concentration with respect to insulation layer of 25–75 mass %, and a visible light reflection coefficient of 70% or higher, an optoelectric conversion efficiency can be improved. The base material can be manufactured by dissolving one or two types or more of alkoxysilane, organoalkoxysilane, aluminumalkoxide, titaniumalkoxide, alkali metal, or alkoxide of alkaline earth metal and water or a thickening agent into an organic solvent, bringing the metal plate into contact with a solution where the inorganic powder is dispersed, drying and burning the solution which is adhering to the surface of the metal plate, and forming an insulation layer on the surface of the metal plate.

(a)



(b)



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-183376

(P2000-183376A)

(43) 公開日 平成12年6月30日 (2000.6.30)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

サーチコード (参考)

H 0 1 L 31/04

H 0 1 L 31/04

M 5 F 0 5 1

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-353530

(22) 出願日 平成10年12月17日 (1998.12.17)

(71) 出願人 000004581

日新製鋼株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番1号

(72) 発明者 梶本 淳

千葉県市川市高谷新町7番地の1 日新製
鋼株式会社技術研究所内

(72) 発明者 小浦 節子

千葉県市川市高谷新町7番地の1 日新製
鋼株式会社技術研究所内

(72) 発明者 坂戸 健二

千葉県市川市高谷新町7番地の1 日新製
鋼株式会社技術研究所内

Fターム (参考) 5F051 A405 CA15 FA02 FA03 GA03

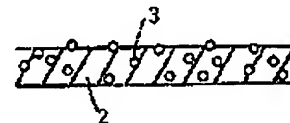
GA16 GA20

(54) 【発明の名称】 太陽電池用絶縁基板及びその製造方法

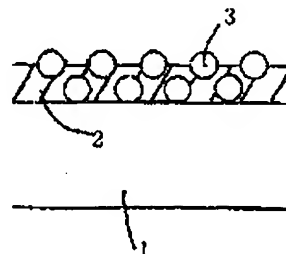
(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 太陽電池用基板の絶縁層として有効な酸化物
層をゾルゲル法で金属板表面に形成する。【解決手段】 この太陽電池用基板は、基材としての金
属板1の表面にゾルゲル法による厚み0.5~10 μ mの絶
縁層2が形成されている。無機粉末は粒径0.2~2.0 μ
m、絶縁層に対する濃度が25~75mass%で、可視光反射率
70%以上の無機粉末であれば光電変換効率が向上する。
アルコキシシラン、オルガノアルコキシシラン、アルミ
ニウムアルコキシド、チタンアルコキシド、アルカリ金
属又はアルカリ土類金属のアルコキシドの1種類又は2
種以上と、水及び増粘剤を有機溶媒に溶解させ、無機粉
末を分散させた溶液に金属板を接触させ、金属板の表面
に付着した溶液を乾燥・焼成し、金属板の表面に絶縁層
を形成することにより製造される。

(a)



(b)



(2)

特開2000-183376

1

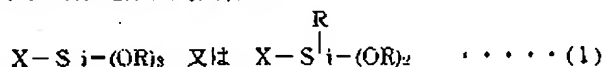
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属板を基材とし、金属アルコキシドを主成分とする溶を用いたゾルゲル法による絶縁層が前記基板の表面に形成され、粒径が0.2～2.0μmの絶縁性無機粉末を25～75mass%の割合で前記絶縁層に分散することで、絶縁信頼性および光電変換効率を向上した太陽電池用絶縁基板。

【請求項2】 絶縁層の表面粗さがRaで0.2～0.4μm、Rmaxで0.8～2.0μmの範囲にあり、該絶縁層表面に突出した絶縁性無機粉末の高さが0.2～2.0μm、隣り合う間隔が0.2～2.0μmである請求項1記載の太陽電池用絶縁基板。

【請求項3】 絶縁層の厚みが0.5～10μmの酸化物層で*



X: ビニル基、エポキシ基、アミノ基、メタクリロキシ基又はメルカプト基

R: アルキル基

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、可塑性、耐熱性、絶縁性、電極材との密着性、および太陽電池形成時の光電変換効率に優れた太陽電池用絶縁基板及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 非晶質Siからなる太陽電池を形成する基板には、ガラス板や金属板が使用されている。なかでも、金属板は、ガラス板に比較して優れた可とう性を活用した基板材料として着目されている。金属板を太陽電池用基板として使用する場合、基板表面を絶縁処理する必要があり、樹脂系絶縁皮膜、無機系絶縁皮膜、金属酸化物皮膜、陽極酸化皮膜等が提案されている。たとえば、特開昭59-47776号公報では、スピナー、スプレー、浸漬法で液状樹脂をステンレス鋼基板の表面に塗布し、高温焼成することにより厚み2μm程度の高分子樹脂皮膜を形成している。また、特開昭59-4775号公報では、スパッタリング、蒸着、イオンプレーティング、プラズマCVD、熱分解CVD等でSiO₂、Al₂O₃、SiNx等の絶縁皮膜を形成している。さらに、特開平2-180081号では、絶縁性微粒子を含む有機シリケートを主成分とするコーティング材を用いて、絶縁皮膜を形成している。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 樹脂系絶縁皮膜は、可とう性があり耐衝撃性にも優れている。しかし、太陽電池として働く非晶質Siの堆積時に加熱されると、熱分解してガスを発生し易く、非晶質Si層に欠陥を導入する原因となる。また、耐湿性も十分でないことから、耐久性の面で問題がある。他方、スパッタリング、蒸着、イ

* ある請求項1又は2記載の太陽電池用絶縁基板。

【請求項4】 無機粉末が可視光反射率70%以上の無機化合物である請求項3記載の太陽電池用絶縁基板。

【請求項5】 アルコキシシラン、式(1)の構造を持つオルガノアルコキシシラン、アルミニウムアルコキシド、チタンアルコキシド、アルカリ金属又はアルカリ土類金属のアルコキシドの1種類又は2種類以上、水及び増粘剤を有機溶媒に溶解させ、無機粉末を分散させた溶液に金属板を接触させ、金属板に付着した溶液を乾燥・焼成して絶縁層を形成することを特徴とする太陽電池用絶縁基板の製造方法。

【式1】

オンプレーティング、プラズマCVD、熱分解CVD等で無機系絶縁皮膜を設ける方法では、絶縁皮膜が必要厚みに成長するまでに時間がかかり、製造コストが高くなる。

【0004】 更に、無機系絶縁皮膜の上層に電極材および非晶質Si層を積層する課程において、熱膨張係数の違いから無機系絶縁皮膜に微少なクラックが生じると、太陽電池のセル間で短絡が生じるといった問題がある。しかも、TiO₂等の絶縁性微粒子を含むSiO₂膜を絶縁皮膜として用いる方法は、太陽電池を形成した際の光電変換効率を向上させる方法として有効であるが、SiO₂の有機系化合物を主成分とする溶から製膜されたものであるため、硬化時に有機分が残存し易い欠点がある。有機分が残存しているSiO₂系皮膜の上に電極材を積層すると、電極材/SiO₂系皮膜の界面で剥離が生じ、良好な太陽電池を構成できなくなる。添加粒子の凹凸によるアンカー効果は剥離の改善に有効であるが、添加粒子の濃度が少なすぎるとアンカー効果が低下するため、電極材との密着性が低下して剥離するし、逆に多すぎると添加粒子が凝集してクラックが発生し、光電変換効率を低下させるといった問題があり、ただ単に添加粒子の粒径を規定するだけでは、実際に太陽電池の光電変換効率を向上させることはできない。

【0005】 本発明は、このような問題を解消すべく案出されたものであり、粒径、添加濃度および可視光反射率を規定した無機粉末を含むゾルゲル溶に金属板を接触させることで、絶縁層の表面粗度、絶縁層表面に突出した無機粉末の高さおよび隣り合う間隔を制御した絶縁層を金属板表面に形成し、厚膜でもクラックの発生を抑性し、電極材との密着性が良好で剥離がなく、テクスチャー効果により光電変換効率を向上させる無機系絶縁層を金属板表面に形成する太陽電池基板を提供することを目的とする。

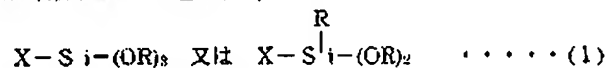
【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明の太陽電池用絶縁

(3) 特開2000-183376

基板は、その目的を達成するため、金属板を基板とし、無機粉末を含む絶縁層が、ゾル-ゲル法により金属板の表面に形成されていることを特徴とする。

【0007】絶縁層は0.5~10 μ mの酸化物層であり、無機粉末が分散されている。添加する無機粉末は可視光反射率70%以上の無機化合物等の絶縁性無機粉末であり、粒径を0.2 μ m以上2.0 μ m以下とし、25~75mass%の割合で絶縁層に分散させることができる。絶縁層の表面粗さをRaで0.2~0.4 μ m、Rmaxで0.8~2.0 μ mの範囲とし、絶縁層表面に突出した無機粉末の高さを0.2~2.0 μ m、隣り合う間隔を0.2~2.0 μ mに制御することが望ましい。*



X：ヒニル基、エポキシ基、アミノ基、メタクリロキシ基又はメルカプト基

R：アルキル基

【0010】

【作用】ゾル-ゲル法は、金属板表面に酸化物層を形成させる方法として従来から使用されており、比較的低温で酸化物層を形成できる長所をもっている。しかし、従来のゾル-ゲル法では、膜厚が1 μ m以下の薄膜が得られるに過ぎない。このような膜では絶縁性が十分でないことから、太陽電池用基板の絶縁層として使用できない。ところで、本発明者等は、オルガノアルコキシシランを膜強化剤として、ヒドロキシアルキルセルロースを増粘剤としてアルコキシドに添加したコーティング溶液を使用すると、比較的厚膜の酸化物層が形成されることを見だし、特願平8-40558号等で紹介した。

【0011】基本となるゾル-ゲル浴は、アルミニウムアルコキシド、チタンアルコキシド、アルコキシシラン、オルガノアルコキシシラン、アルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属の1種又は2種以上を含むアルコキシドと、アルコールアミン、水及び無機粉末を含み、各アルコキシドを溶解させるためアルコール系の溶剤を使用する。アルコール系溶剤に溶解したアルコキシドは、水添加によって加水分解し、水酸化物となる。しかし、急激な加水分解では沈殿物が生成するので、アルコールアミンの添加によって加水分解の反応速度を調整する。

【0012】このゾル-ゲル浴を金属板に浸漬、塗布、スプレー等でコーティングすると、アルミニウムアルコキシド、チタンアルコキシド、アルコキシシラン、アルカリ金属、アルカリ土類金属のアルコキシド等の加水分解された水酸化物が付着する。この状態で金属板を加熱すると合成反応が進行し、金属板の表面に酸化物層が形成される。このときの加熱は、100~600℃程度で、従来の無機系酸化物を焼き付ける温度に比較して大幅に低い。そのため、金属板に熱的な悪影響を及ぼすことなく、しかも酸化物本来の優れた絶縁性を呈する絶縁層となる。

*【0008】この太陽電池用絶縁基板は、アルコキシシラン、式(1)の構造を持つオルガノアルコキシシラン、アルミニウムアルコキシド、チタンアルコキシド、アルカリ金属又はアルカリ土類金属のアルコキシドの1種類又は2種以上と、水及び増粘剤を有機溶媒に溶解し、無機粉末を分散させたゾル-ゲル溶液に金属板を浸漬、塗布、スプレー等で接触させ、金属板の表面に付着した溶液を乾燥・焼成することにより形成される。

【0009】

【式1】

【0013】形成された絶縁層は、従来のゾル-ゲル法による酸化物層と異なり、オルガノアルコキシシラン添加によりシリカの網目構造の結合が強化され、ヒドロキシアルキルセルロースの添加により急激な溶剤の蒸発に伴うクラックの発生が抑制されるし、金属板に対する密着性も良好である。

【0014】本発明にあつては、図1(a)に示すように、金属板1の表面に、酸化物、窒化物、炭化物等の無機粉末を分散させたゾル-ゲル浴を用い、膜厚0.5 μ m以上の酸化物層を形成すると、無機粉末3が分散した酸化物層2が得られる。無機粉末3は酸化物層2のクラック発生を抑制し、酸化物層2を比較的容易に厚膜化できるため、太陽電池用の絶縁層として十分な絶縁特性が発現される。しかし、酸化物層2の厚みが厚すぎると幅の広いクラックが多発発生し、絶縁不良となることから、酸化物層2の厚みは10 μ m以下に調整することが望ましい。添加する無機粉末3の粒径が小さすぎると反射光の拡散が不十分となり、テクスチャー効果が減少するため光電変換効率が低下するし、経路効果の低下のため、厚膜化する場合クラック等が発生しやすくなる。逆に、添加する無機粉末3の粒径が大きすぎると無機粉末3が凝集しやすくなり、加熱および物理的衝撃により凝集部分にクラックが発生し、クラックに沿って表面拡散した電極材を介する短絡がおこり、光電変換効率は低下する。従って、無機粉末3の粒径は0.2~2.0 μ mとするのが望ましい。添加する無機粉末3の濃度が低すぎると反射光の拡散が不十分となり、テクスチャー効果が減少するため、光電変換効率が低下するし、経路効果の低下のため、厚膜化する場合クラック等が発生しやすくなる。また、アンカー効果の低下により上層に形成する電極との密着性も低下して剥離が生じる。逆に、添加する無機粉末3の濃度が高すぎると無機粉末3が凝集しやすくなり、加熱および物理的衝撃により凝集部分にクラックが発生し、クラックに沿って表面拡散した電極材を介する短絡がおこり、光電変換効率は低下する。従って、無機粉末3の濃度は、酸化物層2に対し、25~75mass%とす

(4)

特開2000-183376

5

るのが望ましい。絶縁層の表面粗さが $Ra < 0.2 \mu m$ 、 $Rmax < 0.8 \mu m$ では、反射光の拡散が不十分となり、テクスチャー効果が減少するため、光電変換効率が低下するし、アンカー効果の低下により上層に形成する電極との密着性も低下して剥離が生じる。逆に、絶縁層の表面粗さが $Ra > 0.4 \mu m$ 、 $Rmax > 2.0 \mu m$ では、絶縁層表面に形成される電極材および非晶質半導体層にクラック等を発生することがある。絶縁層の表面粗さは Ra で $0.2 \sim 0.4 \mu m$ 、 $Rmax$ で $0.8 \sim 2.0 \mu m$ の範囲が望ましい。

【0015】図1(b)に示すように、絶縁層表面に突出した無機粉末の高さおよび隣り合う間隔が共に $1 \mu m$ 未満の時、テクスチャー効果による光電変換効率の向上が最大となる。絶縁層表面に突出した無機粉末の高さが $0.2 \sim 2.0 \mu m$ でも光電変換効率の向上は顕著であるが、その範囲外では向上の度合は小さくなる。絶縁層表面に突出した無機粉末の隣り合う間隔が $0.2 \sim 2.0 \mu m$ でも光電変換効率の向上は顕著であるが、その範囲外では向上の度合は小さくなる。従って、絶縁層表面に突出した無機粉末の高さおよび隣り合う間隔は共に $0.2 \sim 2.0 \mu m$ とするのが望ましい。可視光反射特性が高い粉末を無機粉末3として使用すると、太陽電池を構成したときの入射光の絶縁層内部での多重反射が促進され、光電変換効率が向上する。可視光反射特性が高い粉末としては、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、 MgO 、 $CaCO_3$ 、 $MgCO_3$ 等が使用される。

【0016】

【実施例】【実施例1】アルミニウムイソプロポキシド：1.0モル、オルトケイ酸テトラエチル：2.5モル、ナトリウムメトキシド：1.0モル、トリイソプロパノールアミン：4.0モル及び水：7.0モルをブチルセロソルブ：15モルに溶解し、粒径 $0.3 \mu m$ の Al_2O_3 ：30mass%を加え、24時間攪拌してゼオライト系膜用のゾル-ゲル浴を調整した。得られたゾル-ゲル浴は白色で、100時間攪拌放置しても安定であった。

【0017】板厚 $0.15 mm$ のステンレス鋼板を脱脂し、ゾル-ゲル液をロールコーターでコーティングし、 $400^\circ C$ で1分間焼成して酸化物層を形成した。得られた酸化物皮膜は、厚み $1.3 \mu m$ で均一かつ緻密な構造をもった白色膜であり、表面粗さが Ra $0.22 \mu m$ 、 $Rmax$ $1.44 \mu m$ であった。

【0018】【実施例2】熔融 Al (55%) - Zn めっき鋼板を基板とし、実施例1と同じ条件でコーティングした。得られた酸化物皮膜は、厚み $1.4 \mu m$ で均一かつ緻密な構造をもった白色膜であり、表面粗さが Ra $0.24 \mu m$ 、 $Rmax$ $1.51 \mu m$ であった。

【0019】【実施例3】ステンレス鋼板を基板とし、ゾル-ゲル浴に加える無機粉末を粒径 $1.8 \mu m$ の Al_2O_3 ：50mass%とする以外は、実施例1と同じ条件でコーティングした。得られた酸化物皮膜は、厚み $1.3 \mu m$ で均一かつ緻密な構造をもった白色膜であり、絶縁層表面に突出した無機粉末の高さが $0.9 \mu m$ 、隣り合う間隔が $0.9 \mu m$ に制

6

御されていた。また、表面粗さは Ra $0.28 \mu m$ 、 $Rmax$ $1.77 \mu m$ であった。

【0020】【比較例1】メチルエトキシシラン：1.0モル、リン酸：0.05モル、水：4.0モルをブタノール：7.0モルに溶解した後、1mass%のヒドロキシプロピルセルロースと、粒径 $0.2 \mu m$ の TiO_2 ：20mass%を加え、24時間攪拌してシリカ系膜用のゾル-ゲル浴を調整した。得られたゾル-ゲル浴は白色で、100時間攪拌放置しても安定であった。

【0021】ゼオライト系膜用に替えてシリカ系膜用のゾル-ゲル浴を用いる以外は、実施例1と同じ条件でコーティングした。得られた酸化物皮膜は、厚み $1.2 \mu m$ で均一かつ緻密な構造をもった白色膜であり、表面粗さが Ra $0.20 \mu m$ 、 $Rmax$ $1.21 \mu m$ であった。

【0022】【比較例2】無機粉末を粒径 $0.2 \mu m$ とする以外は、実施例1と同じ条件でコーティングした。得られた酸化物皮膜は、厚み $1.2 \mu m$ で均一かつ緻密な構造をもった白色膜であり、表面粗さが Ra $0.21 \mu m$ 、 $Rmax$ $1.38 \mu m$ であった。

【0023】【比較例3】無機粉末の添加濃度を80mass%とする以外は、実施例3と同じ条件でコーティングした。得られた酸化物皮膜は、厚み $1.4 \mu m$ で均一かつ緻密な構造をもった白色膜であり、表面粗さが Ra $0.35 \mu m$ 、 $Rmax$ $2.25 \mu m$ であった。

【0024】【比較例4】無機粉末を粒径 $2.7 \mu m$ とする以外は、実施例3と同じ条件でコーティングした。得られた酸化物皮膜は、厚み $1.4 \mu m$ で均一かつ緻密な構造をもった白色膜であり、表面粗さが Ra $0.32 \mu m$ 、 $Rmax$ $1.90 \mu m$ であった。

【0025】【比較例5】 Al_2O_3 に替えて CuO を添加したゾル-ゲル浴を用いる以外は、実施例3と同じ条件でコーティングした。得られた酸化物皮膜は、厚み $1.4 \mu m$ で均一かつ緻密な構造をもった灰色膜であり、表面粗さが Ra $0.30 \mu m$ 、 $Rmax$ $1.89 \mu m$ であった。

【0026】実施例1～3および比較例1～5で酸化物層が形成された金属板を太陽電池用基板として使用し、常法に従って次のようにして太陽電池を形成した。

【0027】まず、加熱した基板表面に酸化インジウム及び酸化錫の混合物を蒸着させ、下部電極を所定間隔で形成した。そして、下部電極上に非晶質 Si 膜をプラズマCVD法で形成し、下部電極に対応する透光性上部電極として酸化インジウム膜を非晶質 Si 膜上にスパッタリング法で形成した。更に、透光性上部電極の上に高分子樹脂を一樣に塗布し、焼成することにより、透光性バンパージョン膜を形成した。

【0028】得られた各太陽電池について、山下電機株式会社製のソーラシミュレータを用いて光電変換効率を測定した。実施例1及び2の基板を使用した太陽電池では、10%の光電変換効率を示した。また、絶縁層表面に突出した無機粉末の高さおよび隣り合う間隔が共に1

(5)

特開2000-183376

7

8

μm に制御されていた実施例3では、11%と高い光電変換効率が得られた。これに対し、比較例1の基板を使用した場合、金属質の電極と絶縁膜との界面に剥離が生じたため、太陽電池を構成できなかった。比較例2の基板を使用した太陽電池では、テクスチャー効果が小さいため光電変換効率が9%と低かった。比較例3の基板を使用した太陽電池では、添加した無機粉末が凝集して粗度を粗くし、凝集物が起点となってクラックが発生しているため、光電変換効率も0~6%と低い範囲でばらついた。比較例4の基板を使用した太陽電池では、比較例3の場合と同様、添加した無機粉末が凝集して粗度を粗くし、凝集物が起点となってクラックが発生しているため、光電変換効率も1~7%と低い範囲でばらついた。比較例5の基板を使用した太陽電池では、添加したCuOの可視光反射率が低いため、光電変換効率も6%と低い値を示した。

【0029】この対比から明かなように、実施例1~3で絶縁層が形成された金属板は、何れも高性能の太陽電池用基板として使用されることが判る。

【0030】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明の太陽電池用基板は、絶縁層として有効な酸化物層をゾル-ゲル法で金属板の表面に形成しているため、従来の有機系絶

* 縁層に比較して耐熱性、耐湿性に優れ、非晶質の凝固時等にガスを発生することがなく、しかも優れた密着性で金属質の電極を形成できる。ゾル-ゲル法で形成される酸化物層は、従来の無機系絶縁層に比較すると非常に簡便な方法で形成され、優れた絶縁特性を呈する絶縁層となる。しかも、絶縁膜には無機粉末が分散しており、絶縁層表面および内部で光が拡散反射するテクスチャー効果により光電変換効率が向上する。特に、絶縁層表面に突出した無機粉末の高さおよび隣り合う間隔を共に0.2~2.0 μm に制御し、絶縁層の表面粗度をRaで0.2~0.4 μm 、Rmaxで0.8~2.0 μm に制御するとき、テクスチャー効果が大きくなり、光電変換効率の高い太陽電池用の基板として使用される。

【図面の簡単な説明】

【図1】ゾル-ゲル法で金属板表面に形成された無機粉末を含む酸化物層の各断面図。(a)無機粉末を含む酸化物層の断面図。(b)絶縁層表面に突出した無機粉末の高さおよび隣り合う間隔を共に1 μm に制御した酸化物層の断面図。

【符号の説明】

- 1 金属板
- 2 ゾル-ゲル法による酸化物層
- 3 無機粉末

【図1】

